

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293891

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl. C08G 61/08
B29C 45/00
C08J 5/00
// B29K 45:00

(21)Application number : 2001-101110

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : SUGAWARA TOMOO

(54) PRODUCTION METHOD FOR NORBORNENE-BASED RESIN MOLDED PRODUCT**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of a norbornene-based resin molded product obtained by block ring-opening metathesis polymerization of a norbornene-based monomer in a molding device in the presence of a Ru catalyst, wherein, for example, a peak temperature sufficient to produce the molded product having a good appearance, etc., is obtained even if controlling a device temperature with a temperature-controlling water line (100° C or below), etc., equipped in the molding device, and also this method can be applied to the production of a molded product having a thin part (thickness of 15 mm or below).

SOLUTION: The norbornene-based resin molded product is obtained by block ring-opening metathesis polymerization of the norbornene-based monomer in the molding device in the presence of Ru catalyst, wherein as the catalyst, a complex, where a carbene compound having at least one hetero atom is coordinated to Ru, is use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-293891
(P2002-293891A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 3 2
// B 2 9 K 45:00		B 2 9 K 45:00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-101110(P2001-101110)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 菅原 智雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン系樹脂成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ルテニウム触媒の存在下、ノルボルネン系モノマーを成型型内において塊状開環メタセシス重合させてノルボルネン系樹脂成形品を製造する方法であって、例えば、成型型に装備した常圧の温調水ライン (100℃以下) 等で型温度を制御しても、外観性状等の良好な成形品を製造するのに十分なピーク温度が得られ、しかも薄肉部 (厚みが15mm以下) を有する成形品の生産にも適用できるノルボルネン系樹脂成形品の製造方法を提供する。

【解決手段】 ルテニウム触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを成型型内において塊状開環メタセシス重合させてノルボルネン系樹脂成形品を製造する方法であって、前記触媒としてルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を用いることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ルテニウム触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを成形型内において塊状開環メタセシス重合させてノルボルネン系樹脂成形品を製造する方法であって、前記触媒としてルテニウムに少なくとも 1 つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を用いることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【請求項 2】型温度が 40～100℃の成形型を使用する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】前記成形品は、厚みが 1.5 mm 以下の薄肉部を有するものである請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ルテニウム触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを成形型（以下、単に「金型」ともいう。）内で塊状開環メタセシス重合してノルボルネン系樹脂成形品を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、ノルボルネン系モノマーを開環メタセシス重合することにより、エラストマーや室温で軟質な樹脂、硬質樹脂等が得られることが知られている。そして、これらの樹脂が各種成形品の製造に用いられている。かかる成形品の製造方法としては、ノルボルネン系モノマーを溶液重合して得られる重合体を、射出成形やカレンダー成形等の熱成形法により成形品とする方法がある。また、反応射出成形法（RIM法）のように、金型内でノルボルネン系モノマーを塊状（バルク）重合して成形品を得る方法も知られている。

【0003】この RIM法は、液状の原料から一挙に耐熱性のよい熱硬化性樹脂が得られるため、各種成形品の製造に適用されて注目を浴びている。その代表的な成形品としては、バンパーやグローブボックスカバー等の車輛部品、パイプの継手や浄化槽の管体のような土木建築用部材、浴槽パンや防水パン等の住宅設備部材等がある。

【0004】従来、ノルボルネン系モノマーの塊状開環メタセシス重合は、モリブデンやタングステン等の化合物からなるメタセシス触媒（主触媒）とアルキルアルミニウムハライド等の共触媒からなる触媒系の存在下に行われてきた。例えば、特開昭 58-127728 号公報、特開昭 58-129801 3 号公報等には、メタセシス触媒系の主触媒成分及びモノマーを含む反応液と、メタセシス触媒系の共触媒及びモノマーを含む反応液を衝突混合させ、その混合液を直ちに金型内に注入し、型内で硬化させて成形物を製造する方法が記載されている。

【0005】ところで、近年、水分や酸素等失活成分の影響を受けにくい新しいタイプのメタセシス触媒とし

て、ルテニウム又はオスミウムの錯体化合物が注目されている。例えば、特表平 10-508891 号公報、特表平 9-512828 号公報、特開平 10-80933 号公報、特開平 10-338739 号公報、WO97/14738 号明細書、WO99/11454 号明細書等に、種々の配位子を有するルテニウム又はオスミウム金属のカルベン錯体化合物が報告されている。

【0006】また、かかるカルベン錯体化合物とノルボルネン系モノマーの混合物を金型内に導入して、成形品を得る方法も報告されている。例えば、特開平 11-322953 号公報には、ノルボルネン型シクロオレフィン類を含有する第 1 液、及びメタセシス重合触媒としてルテニウム錯体を含有する第 2 液、の少なくとも 2 液を、液の流れの中で混合しながら成形用型へ導入し、硬化させる架橋重合体の製造方法が提案されている。

【0007】この方法においては、混合液を成形型へ注入したあと、硬化を促進するために成形型を加熱しているが、加熱操作は 1 段階の加熱でも 2 段階の加熱でもよく、1 段加熱する場合の型温度は通常 80～250℃と記載されている。また、2 段加熱する場合は、1 段階目の温度は通常 20～100℃であり、2 段階目の温度は通常 80～250℃とすることが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 11-322953 号公報に開示されるような触媒、すなわちルテニウムにそれぞれ独立して配位する 2 つ中性電子供与基が、-P（シクロヘキシル）、-P（シクロペンチル）、-P（イソプロピル）等のホスフィン系のもの、あるいはピリジン、パラフルオロピリジン等のルイス塩基である触媒は、重合反応速度の温度依存性が小さく、反応場を高温にしても一般的に反応速度が遅い。そのため、反応液の側から成形型の側へ反応熱が奪われやすい成形型内重合においては、型温を高温にしなければ、目的とする成形品が完全に硬化するのに十分なピーク温度が得られないという問題があった。とりわけ、薄肉部を有する成形品の製造においては、重合途中で薄肉部からの放熱が著しいので硬化不良が生じ、工業生産上の大きな問題となっている。

【0009】また一方では、型温度をあまりにも高め過ぎると、上記したような従来のルテニウム触媒は失活しやすくなる。そのため、型温度の最適範囲が極めて狭くなり、外気温等の影響を受けやすい成形型の温度管理が煩雑になるという別の問題点もあった。

【0010】そこで、本発明は、このような従来技術の実状と問題点に鑑み、例えば、成形型に装備した常圧の温調水ライン（100℃以下）等により温度調節しながら低い型温度で成形しても、各種の特性値及び外観性状の良好な成形品を製造するのに十分なピーク温度（最高温度）が得られ、しかも薄肉部を有する成形品の生産にも適用できるノルボルネン系樹脂成形品の製造方法を提

供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するために、本発明は、ルテニウム触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを成形型内において塊状開環メタセシス重合させてノルボルネン系樹脂成形品を製造する方法において、前記触媒としてルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を用いることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の製造方法を提供する。本方法においては、型温度が40～100℃の成形型を使用することが好ましい。また、本方法は、厚みが15mm以下の薄肉部を有する成形品の製造に好ましく適用される。

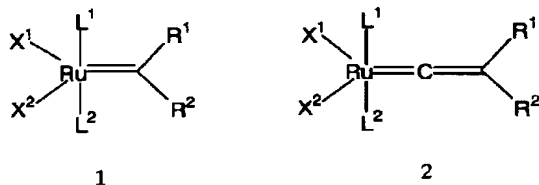
【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、ルテニウム触媒、ノルボルネン系モノマー、成形品の製造方法及び成形型、成形品の項目に分けて詳細に説明する。

【0013】（ルテニウム触媒）本発明において使用される触媒は、ルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体であれば特に限定されないが、通常、下記的一般式1又は一般式2で表わされるルテニウムカルベン錯体である。

【0014】

【化1】



【0015】（式1及び式2のR¹並びにR²は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、又は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を表す。X¹及びX²は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。L¹はヘテロ原子含有カルベン化合物を表し、L²はヘテロ原子含有カルベン化合物又は任意の中性の電子供与性化合物を表す。また、R¹、R²、X¹、X²、L¹及びL²の2個、3個、4個、5個、6個は、互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。）

【0016】本発明の文脈において、ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子等を挙げることができる。中でも、N、O、P、S原子等が安定なカルベン化合物を得るためには好ましく、N原子が特に好ましい。

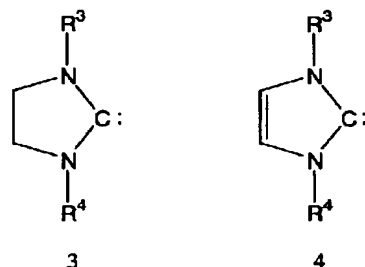
【0017】また、カルベン化合物とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称であり、(>C:)で表されるような電荷のない2価の炭素原子を持つ化合物のことである。一般的にカルベンは、反応中に生じる不安定な中

間体として存在するが、ヘテロ原子を有すると比較的安定なカルベン化合物として単離することができる。

【0018】ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式3又は式4で示される化合物が挙げられる。

【0019】

【化2】



【0020】（上記式3及び式4のR³、R⁴は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくはけい素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を表す。）

【0021】前記式3の具体例としては、1,3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジアダマンチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3,4,5-テトラメチルイミダゾリジン-2-イリデン等が挙げられる。

【0022】前記式4の具体例としては、1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(メチルナフチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジアダマンチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジフェニル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3,4,5-テトラメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3,4,5-テトラフェニル-4-イミダゾリン-2-イリデン等が挙げられる。

【0023】また、前記式3及び式4で示される化合物のほかに、1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2,3,4,5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1,3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N,N,N',N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1,3,4-トリフェニル-4,5-ジヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール

ルー 5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデン等のヘテロ原子含有カルベン化合物も挙げることができる。

【0024】ヘテロ原子含有カルベン化合物としては、カルベンに隣接するヘテロ原子が嵩高い置換基を有する飽和環状化合物が特に好ましい。その具体例としては、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン等が挙げられる。

【0025】前記式 1 及び式 2 のアニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。例えば、F、Br、Cl、I 等のハロゲン原子；水素；アセチルアセトナト基、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、置換アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルキル又はアリールスルフォネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基等を挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0026】また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。その具体例としては、酸素、水、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スチビン類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、芳香族化合物、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類が好ましく、トリアルキルホスフィン又はトリアルリールホスフィンがより好ましい。

【0027】前記式 1 及び式 2 の R^1 、 R^2 としては、水素、 $C_1 \sim C_2$ 。アルケニル基、 $C_2 \sim C_2$ 。アルキニル基、 $C_1 \sim C_2$ 。アルキル基、アリール基、カルボキシ基、 $C_2 \sim C_2$ 。アルケニルオキシ基、 $C_2 \sim C$

$_2$ 。アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_2$ 。アルコキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_2$ 。アルキルチオ基、アリールチオ基、 $C_1 \sim C_2$ 。アルキルスルホニル基、 $C_1 \sim C_2$ 。アルキルスルフィニル基等が挙げられる。

【0028】前記式 1 で表わされる錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリフェニルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリフェニルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド等のヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム錯体化合物；

【0029】ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム錯体化合物；等が挙げられる。

【0030】前記式 2 で表わされる錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニルルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニルルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾ

ン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド等のヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム錯体化合物；

【0031】ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム錯体化合物；等が挙げられる。

【0032】さらに、本発明においては、前記式1又は式2で表わされる錯体化合物を、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロルテニウム]、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロオスミウム]、ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウムダイマー等の複核金属錯体と反応させて得られる複核ルテニウム-カルベン錯体化合物を用いることもできる。

【0033】かかる触媒の使用量は、触媒中の金属ルテニウム/ノルボルネン系モノマーのモル比として、通常1:2, 000~1:2, 000, 000、好ましくは1:5, 000~1, 000, 000、より好ましくは1:10, 000~1:500, 000の範囲である。

【0034】また、触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフ

ラン等のエーテル類；等が挙げられる。これらの中でも、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。

【0035】(ノルボルネン系モノマー) 本発明においては、前記の触媒の存在下に塊状開環メタセシス重合されるモノマーとして、ノルボルネン環構造を有するノルボルネン系モノマーを用いる。かかるノルボルネン系モノマーとしては、置換及び未置換の二環又は三環以上の多環ノルボルネンの使用が好ましい。

【0036】その具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、塩素化ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、クロロメチルノルボルネン、トリメチルシリルノルボルネン、フェニルノルボルネン、シアノノルボルネン、ジシアノノルボルネン、メトキシカルボニルノルボルネン、ビリジルノルボルネン、ナヂック酸無水物、ナヂック酸イミド等の二環ノルボルネン類；

【0037】ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデン、アリール置換体等の三環ノルボルネン類；ジメタノヘキサヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデン、アリール置換体等の四環ノルボルネン類；トリシクロペンタジエン等の五環ノルボルネン類、ヘキサシクロヘプタデセン等の六環ノルボルネン類；ジノルボルネン、二個のノルボルネン環を炭化水素鎖又はエステル基等で結合した化合物、これらのアルキル、アリール置換体等のノルボルネン環を含む化合物等が挙げられる。

【0038】また、上記ノルボルネン系モノマーに、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の単環シクロオレフィン及び置換基を有するそれらの誘導体を共重合させることもできる。

【0039】前記ノルボルネン系モノマーは単独でも二種以上を使用してもよいが、二種以上の使用が好ましい。二種以上を使用する場合には、熱可塑性樹脂となる1つの二重結合を有するモノマーと、熱硬化性樹脂となる複数の二重結合を有するモノマーとを適宜組合せると、種々の物性を有する樹脂を入手することができる。また、モノマーを単独で使用する場合と比較して、二種以上併用する場合には、凝固点降下により、凝固点温度が高いモノマーでも液状として取扱えるという利点がある。

【0040】(成形品の製造方法及び成形型) 本発明方法における重合様式は、塊状開環メタセシス重合である。用いることができる成形法は、注入、射出、注型、回転、遠心、押出、引拔、射出圧縮、ハンドレイアップ等の成形で、通常は成形型を用いる。特にレジントランスファーモールドイング(RTM)法や反応射出成形(RIM)法により、ノルボルネン系モノマーを成形型

内において塊状で重合する方法が推奨される。これらの成形方法は、実質的に塊状であればよく、触媒を溶解又は懸濁させるために少量の不活性溶剤が存在していてもよい。本方法では、モノマーや触媒を含有する反応液又は触媒液を混合するために、公知のRTM機、RIM機等の成形機を使用することができる。

【0041】RTM機は、一般的にモノマー配合液タンク、触媒配合液タンク、計量ポンプ及びミキサー等からなる。計量ポンプにより、モノマー配合液と触媒配合液を1000:1~10:1の容量比でミキサー内に送り込んで混合し、次いで所定温度に加熱した成形型内に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得ることができる。

【0042】RTM機を用いた好ましい成形法は、ノルボルネン系モノマーを含有するモノマー配合液と、ルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体触媒を、少量の溶媒に溶解させた触媒配合液を用意し、これらを混合して成形する方法である。

【0043】RIM機を用いる場合は、二種類以上の反応原液をミキシングヘッドに送り込んで、その衝突エネルギーによって混合させ、次いで成形型内へ注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る。RIM機を用いた好ましい成形法は、ノルボルネン系モノマーを二つの部分に分け、三液目としてルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体触媒を少量の溶媒に溶解させた液を用意し、これらの三液を衝突混合させて反応射出成形する方法である。

【0044】本発明では、所定形状の成形品を得るために成形型を使用することが必須である。成形型は従来公知のものを使用すればよいが、通常、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成形型を用い、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。

【0045】成形型の形状、材質、大きさ等は特に制限されない。本方法は比較的低粘度の反応液を用い低温低压で成形できるため、金属製の成形型だけでなく、各種合成樹脂、レジコン等種々の材料で作成されたものを使用できる。金属製の金型としては、例えば、鍛造アルミニウム製型、ニッケル電鍍製型等が挙げられる。

【0046】成形型の内部には、通常、熱媒体用流路が形成してあり、例えば、コア型及びキャビティー型の温度を個別に調節できるようにしてある。熱媒体用流路は、金型内部を穿孔して流路を直接形成してもよいが、パイプ等を埋め込むことにより形成してもよい。熱媒体用流路は、反応液の温度を制御するために、できる限り型内の空隙部に近い位置に設けることが好ましい。

【0047】この熱媒体用流路にはポンプ等の循環手段が装着してあり、熱交換部で一定温度に加熱された熱媒

体を循環させるようになっている。熱交換部では、ヒーター等の加熱手段より、また必要に応じて冷却手段を設けることにより、流路に流れる熱媒体の温度を一定に保つように制御する。このように成形型の温度制御手段は、通常、金型の内部を循環する熱媒体用流路と、その流路に熱媒体を循環させるポンプと、熱媒体を一定温度に保持する熱交換部とを含む。

【0048】熱媒体としては、例えば、温水、オイル、スチーム等が用いられ、温水が好ましく使用される。これらの熱媒体により制御される成形型の温度は特に限定されないが、通常、常圧の温水により温度制御可能な範囲である。より具体的には、通常40~100℃、好ましくは40~95℃、より好ましくは45~90℃である。成形型として、コア型とキャビティー型のような割型構造のものを用いる場合、両方の型温は同じでも、異なってもよい。一般的に、目的とする成形品の製品面側に当接する型の温度を、非製品面側に当接する型よりも高く制御する。この場合の温度差は、通常5℃~60℃の範囲である。

【0049】成形型内の空隙部へ注入される前の反応液の温度は、好ましくは20~80℃である。反応液の粘度は、例えば30℃において、通常、2~1000cP、好ましくは、5~500cPである。反応液をキャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常0.1~100kgf/cm²、好ましくは0.2~50kgf/cm²である。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない傾向にあり、充填圧が高すぎると、金型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.1~100kgf/cm²の範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒~20分、好ましくは5分以内である。

【0050】前記したRTM機又はRIM機等で混合した反応液を金型の空隙部に注入すると、即座に塊状重合反応が始まって硬化する。重合は発熱反応である。本発明の方法によれば、成形型の温度を40~100℃に設定してあっても、反応液の温度が急激に上昇し、短時間（例えば、10秒~5分程度）で140~230℃のピーク温度に到達して、成形品を完全硬化させることができる。その後、硬化時間（キュア時間）が長くなるにつれて、金型内の成形品の温度は徐々に低下する。

【0051】塊状重合させて得た成形品は、通常、コア型に付着させた状態で金型を開いて成形体を脱型することができる。成形品のコア型への付着は、成形条件を制御することによって行われる。型温度を高くする程、あるいはキュア時間を長くする程、コア型に付着するようになる。キュア時間が短い場合には、金型を開けると、成形品はキャビティー型に付着して残る。しかし、コア型に付着させても、キュア時間が長すぎると成形品の冷却による収縮がかなりの程度まで進むため、過度

に成形体が冷却しない状態で、エアーエジェクター又は金型に設けた脱型装置により脱型すればよい。

【0052】本発明の製造法においては、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、エラストマー、高分子改質剤、充填剤、着色剤、難燃剤、架橋剤、撹動化剤、着臭剤、軽量化のためのフィラー類、発泡剤、表面平滑化のためのウイスキー等種々の添加剤を反応液へ配合することによって、成形体の特性や外観性状を改質又は改善することができる。これらの添加剤は、予めノルボルネン系モノマーに溶解又は分散させて、少なくとも一つの反応液に混合しておいて金型内で重合させる。

【0053】酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系等の各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤等が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、併用することが好ましい。酸化防止剤の配合割合は、通常、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して0.5重量部以上、好ましくは1〜3重量部である。また酸化防止剤はモノマーと共重合可能なものでもよく、その具体例として5-

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンジル-2-ノルボルネン等のごときノルボルネニルフェノール系化合物等が例示される(特開昭57-83522号公報参照)。

【0054】エラストマーとしては、前記ノルボルネン系モノマーに可溶なものであれば特に限定されない。例えば、天然ゴム、ブチルゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

(EPDM)、スチレン系ブロック共重合体等が挙げられるが、EPDM、スチレン系ブロック共重合体等が好ましい。これらのエラストマーは、平均分子量が500〜数千の液状のものから、数万〜数十万の固体状のものまで広範な範囲のものを用いることができる。また、エラストマーは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0055】着色剤としては、染料、顔料等が用いられる。染料は成形品に鮮やかな染料色を付与できるので好ましい。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。例えば、ニトロ染料、ニトロソ染料、アゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料等が挙げられる。また、顔料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラック等が挙げられる。

【0056】充填剤としては、例えば、ガラス粉末、タ

ルク、炭酸カルシウム、雲母、水酸化アルミニウム等の無機質充填剤が挙げられる。かかる充填剤はシランカップリング剤等で表面処理したものが好ましい。架橋剤としてイオウ又は過酸化物をを用いると耐熱性が向上する。

【0057】(ノルボルネン系樹脂成形品)本発明により製造される成形品は特に限定されるものではない。本製造方法は、あらゆる用途、形状、大きさの成形品の製造に適用できるが、厚みが15mm以下の薄肉部を有する成形品が好ましく、10mm以下の薄肉部を有する成形品がより好ましい。薄肉部の成形品全体に占める割合も特に限定されず、成形品の全部分が薄肉部から構成されていても、部分的に薄肉部を有していてもよい。

【0058】成形品の「薄肉部」としては、例えば、浄化槽筐体の側壁面、底面、天井面、棒状リブ、上下槽のフランジ部等；浴槽パン、洗場パン又は防水パンの底面、底面裏側の補強リブ等；洗面ボールのボール部、トレイ部、カウンター部等が挙げられる。本発明の方法により製造されるノルボルネン系樹脂成形品は、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性、耐吸水性等に優れており、しかも薄肉成形ができるので軽量であるという優れた特長を有する。

【0059】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0060】実施例1

100mlのポリエチレン製の瓶(外径50mm)に、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド(Org. Lett., 1999年、第1巻、953頁の記載に基づいて合成したもの)を5.1mg(塊状重合物全体に対してルテニウム濃度10ppm)と攪拌子を入れ、トルエン0.3mlを加えて、マグネチックスターラーで攪拌してルテニウム触媒を溶解させた。これに、ジシクロペンタジエン(10%のシクロペンタジエン3量体を含む)を60ml加え攪拌し、後述する金型内に圧送した。以上の操作は、室温、窒素雰囲気下で行った。また、このときの室温及びジシクロペンタジエン(10%のシクロペンタジエン3量体を含む)の液温は25℃であった。

【0061】ここで、金型は、4×80×80mmの平板成形用で、ヒーター付きクロームメッキ鉄板にコの字型スペーサーをはさんだものである。金型温度は、製品面側は80℃、裏面側は60℃に予め調節した。また、金型内の重合反応中の樹脂温度を測定するために、金型中央部、厚み中央部にK型熱電対(直径0.1mm、二本の線の先端を溶接したもの)を取り付けた。

【0062】配合液を金型内に圧送した後は、金型内の樹脂温度を測定し、注入後3分で脱型し、平板を取り出した。この平板成形品(厚み4.0mm)は、示差走査

熱量計によりそのガラス転移温度 (T_g) を測定した。また、熱天秤により室温から 400℃まで加熱して求めた重量の残分率を求めた。これらの測定結果を第 1 表に示す。

【0063】実施例 2

ルテニウム触媒としてベンジリデン (1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド (Tetrahedron Lett., 1999 年、第 40 巻、2247 頁の記載に基づいて合成したもの) を 10mg (塊状重合物全体に対してルテニウム濃度 20ppm) 使用する以外は、実施例 1 と同様に操作した。測定結果を第 1 表に示す。

【0064】比較例 1

100ml のポリエチレン製の瓶 (外径 50mm) にベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド (Strem Chemical 社製) を 25mg (塊状重合物全体に対してルテニウム濃度 50ppm) と攪拌子を入れ、トルエン 0.3ml を加えて、マグネチックスターラーで攪拌してルテニウム触媒を溶解させた。これに、ジシクロペンタジエン (10% のシクロペンタジエン 3 量体を含む) を 59ml *

* と、ビス (1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ) アルミニウムクロリドのジシクロペンタジエン溶液 (0.1mol/リットル) を 0.6ml 加えて攪拌し、実施例 1 と同じ金型内に圧送した。以上の操作は、室温、窒素雰囲気下で行った。以下、実施例 1 と同様に操作した。測定結果を第 1 表に示す。

【0065】また、本比較例においては、金型に圧送後にポリエチレン製の瓶に残った液 (約 25ml) についても、金型に使用した熱電対と同じものを液の中心に入れて自己発熱による温度上昇を測定し、更に硬化物の T_g、加熱残分を測定した。測定結果を第 1 表に示す。なお、本比較例において、アルミニウム化合物を添加しているのは、反応率を上げるためである。

【0066】比較例 2

ルテニウム触媒としてベンジリデンビス (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド (Strem Chemical 社製) を 22mg (塊状重合物全体に対してルテニウム濃度 50ppm) だけ添加する以外は、比較例 1 と同様に操作した。測定結果を第 1 表に示す。

【0067】

【表 1】

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1		比較例 2	
	型内重合	型内重合	型内重合	瓶内重合	型内重合	瓶内重合
最高温度(℃)	219	218	135	190	109	186
最高温度に至るまでの時間(秒)	37	80	66	—	71	—
最高昇温速度(℃/秒)	>50	>50	2.3	4.7	1.9	4.3
T _g (℃)	150	136	75	152	63	150

【0068】第 1 表から明らかなように、実施例 1、2 は最高温度 (ピーク温度) が 200℃を超え、自己の反応熱で十分にキュアーされるために T_g が高くなるのが分かる。これは、実施例 1、2 の触媒系では、重合反応速度の温度依存性が大きく、一旦自己発熱により温度が上昇すると反応速度が非常に大きくなり、一挙に反応が進行するためと考えられる。

【0069】一方、比較例 1、2 では、金型内では最高温度 (ピーク温度) が低く、キュアーが不十分であるため低 T_g となる。これは、比較例 1、2 の触媒系では、重合反応速度の温度依存性が小さく、高温での反応速度が実施例と比較して小さくなり、金型に反応熱を奪われるためと考えられる。特に、実施例 2 と比較すると、最高温度に至るまでの時間が短いにもかかわらず、最高温度が低くなっている。ただし、比較例 1、2 においても、瓶内 (金型内ではない) で硬化させた場合は、反応※

※熱が奪われにくいために最高温度が高くなり、十分にキュアーされて T_g が高くなっている。

【0070】以上の実施例 1、2 及び比較例 1、2 より、ヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム触媒を使用すれば、厚みが約 4mm の平板状成形品を低い金型温度 (製品面側: 80℃、非製品面側: 60℃) で成形しても、良好な特性値が得られることが分かった。

【0071】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のノルボルネン系樹脂成形品の製造方法によれば、比較的低い型温度の成形型を用いて成形しても、反応液の自己発熱により温度が急激に上昇して、十分に高いピーク温度が得られる。また、反応液から成形型への放熱が著しく、反応熱が蓄熱しにくい薄肉部を有する成形品の生産にも適用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA69 AH03 AH11 BB05 BC07
4F206 AA12 AR064 JA01 JQ81
4J032 CA34 CA35 CA36 CA38 CA43
CA46 CB01 CB03 CC03 CD02
CE06 CE22 CG07